SHIMADZU
Excellence in Science

Application News

光反応評価装置 Lightway™

# メチレンブルーを用いた フォトレドックス触媒の酸化作用評価

丹下 祥之、祖父江 和樹

## ユーザーベネフィット

◆ メチレンブルーの退色に注目することで、フォトレドックス触媒の酸化作用を定量的に評価できます。
◆ 減光用のND（Neutral Density）フィルターを用いることで、単位時間当たりの照射光量を変えて実験できます。

## ■はじめに

光触媒は、光を吸収して化学反応を促進する物質です。その中でも、反応溶液に溶解させて使用するものを「均一系光触媒」、粉末や基板に塗布したまま溶液との反応に用いるものは「不均一系光触媒」と呼ばれます。

光触媒は光によって活性化し、物質を酸化（または還元）させることができるため、均一系、不均一系問わず、人工光合成における重要な物質の1つです。また、有機合成分野においては、光反応による分子変換に有用な触媒であることから、光触媒の1つであるフォトレドックス触媒（酸化還元反応触媒）*が注目されています。

ISO 10678では、光触媒の酸化作用を定量的に評価するため、メチレンブルーの分解による光触媒性能評価試験が規定されています。この規格は不均一系光触媒に関する規定ですが、フォトレドックス触媒のような均一系光触媒についても酸化作用を評価することが重要です。そこで、今回は光反応評価装置Lightwayを用いて、メチレンブルーの退色に注目し、均一系光触媒であるフォトレドックス触媒を評価しました。

なお、今回ご紹介する光反応評価装置Lightwayは、光触媒を活性化するための励起光源と、吸収スペクトル測定のための紫外可視分光光度計を一体化したユニークな分析装置です。

*：光吸収によって励起状態になってから基底状態に戻る過程において、周囲の物質と電子の授受を行い、酸化還元反応を起こす均一系光触媒です。

## ■小型高出力LED光源の搭載とNDフィルター

Lightwayに新たにラインアップされたLED光源は、従来光源の半分程度の大きさでありながら、従来光源と同等以上の出力を持った光源です。また、光量依存性のある光反応の評価や、光反応中間体の影響を少なくした光反応量子収率測定のニーズに対応するため、この度、オプションとして、試料室内にLED光源の減光用ND（Neutral Density）フィルターを搭載できるようになりました（図1）。

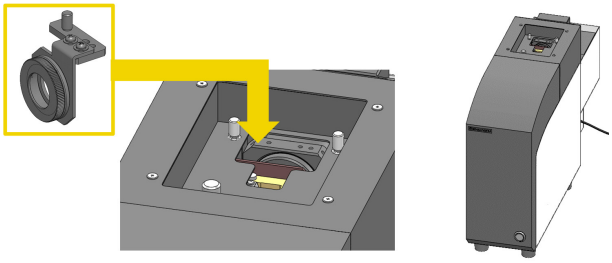

図1　NDフィルター搭載のイメージ図

## ■測定試料と分析条件

今回評価に用いた試料は、フォトレドックス触媒の一種であるキサントンとメチレンブルーの混合溶液です。キサントンとメチレンブルーの構造式を図2に示します。

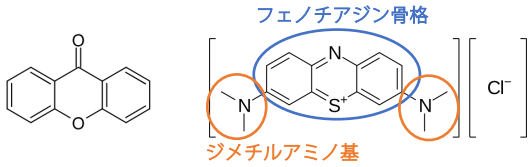


図2　キサントン（左）とメチレンブルー（右）の構造式

前述したキサントンとメチレンブルーの混合溶液に今回開発した小型高出力LED光源の光を照射することで、キサントンは光触媒として作用し、メチレンブルーは還元反応によって青色から透明色に変化（退色）します。この還元反応より、キサントンの酸化作用を定量的に評価しました。

まず、キサントンとメチレンブルーのメタノール溶液について、LED光を試料に照射せず吸収スペクトルの経時変化を確認しました。結果を図3に示します。図3を見ると、未照射では吸収スペクトルの形状および強度は時間が経過しても変化せず、安定であることがわかりました。

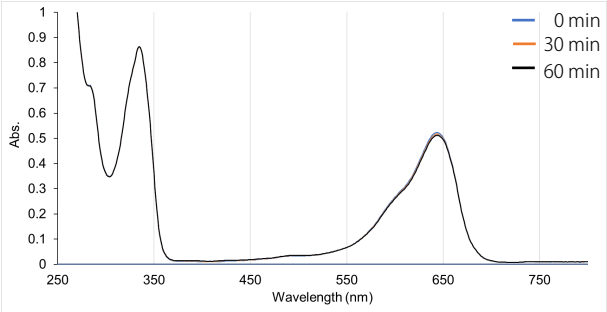


図3　光未照射におけるキサントンとメチレンブルーの メタノール溶液の吸収スペクトル変化

次に、試料に光を照射しながら測定を行いました。照射光源として、キサントンが吸収を持ち、メチレンブルーが吸収を持たない波長帯である365 nmのLEDを用いました（照射波長は中心波長±10 nmの幅を持っています）。なお、照射する光量の影響を確認するため、NDフィルターを用いて照射光量が約100倍異なる2通りの条件（照射光量：多、少）で測定しました。それぞれの条件で反応速度が異なるため、反応を追跡するのに十分な測定間隔、測定時間を設定しました。また、溶媒の影響を確認するため、メタノール溶媒とエタノール溶媒と2種類の溶媒中で測定を行いました。詳細な測定条件を表1に示します。

表1　測定条件

| | |
|---|---|
| 装置 | ：Lightway |
| 測定間隔 | ：①10 sec/②60 sec |
| 測定時間 | ：①20 min/②90 min |
| 積算回数 | ：80回 |
| 照射波長 | ：365 nm±10 nm |
| 設定照射光子数 | ：①$2.50\times10^{17}$ photon・$s^{-1}$<br>②$2.63\times10^{15}$ photon・$s^{-1}$ |

①照射光量：多　②照射光量：少

## ■測定結果

### 吸収スペクトルの時間変化

照射光量の異なった2条件（照射光量：多、少）と2種類の溶媒を組み合わせた4通りの条件で取得した吸収スペクトルの経時変化を図4～図7に示しました。

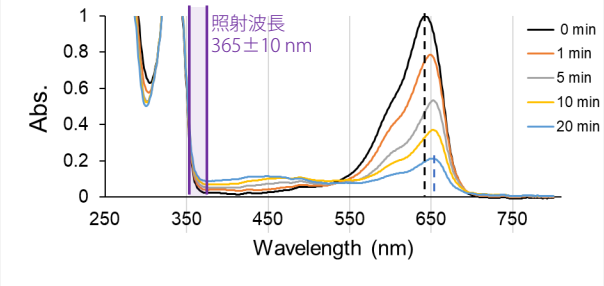


図4　吸収スペクトル変化（照射光量：多、溶媒：メタノール）

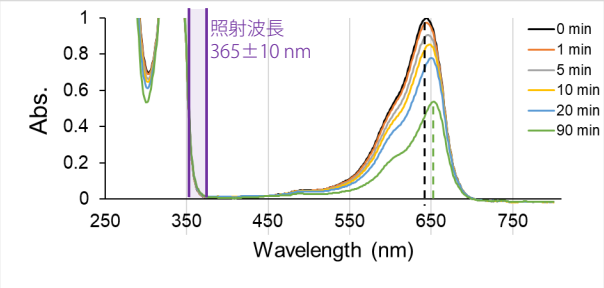


図5　吸収スペクトル変化（照射光量：少、溶媒：メタノール）

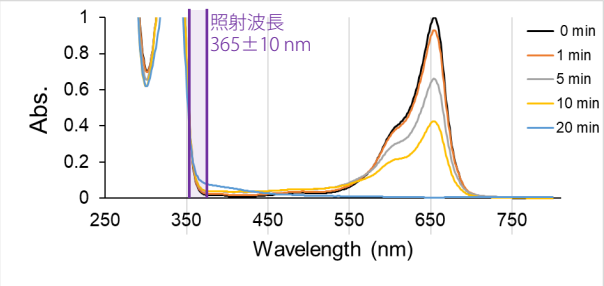


図6　吸収スペクトル変化（照射光量：多、溶媒：エタノール）

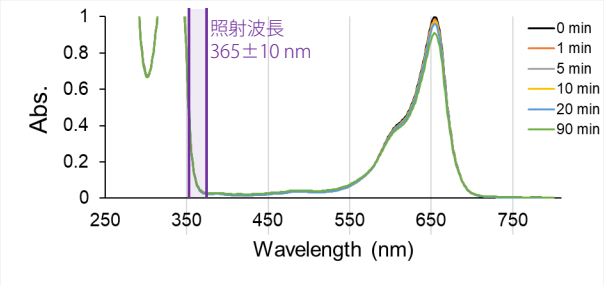


図7　吸収スペクトル変化（照射光量：少、溶媒：エタノール）

660 nm付近のメチレンブルー由来の吸収強度は、すべての条件において、度合いは異なりますが、時間経過とともに減少することが確認できました。これは、メチレンブルー構造中に存在しているフェノチアジン骨格の還元による変化であると考えられます[1)]。また、照射光量が多い条件では、350～500 nm付近のベースラインの上昇が確認されました。この変化は光反応の分解生成物や光反応中間体の影響であると推測されますが、特に照射光量が多い条件において、時間経過とともにその変化は顕著に見られました。さらに、メタノール溶媒中では、時間経過とともにメチレンブルー由来の吸収ピーク位置が短波長から長波長へシフトすることが確認されました。

これは、メチレンブルー構造中に存在しているジメチルアミド基の酸化・還元によりピークシフトが生じると思われます。このことから、側鎖においても酸化・還元反応が生じている可能性が示唆されました。

### 照射光量と光反応量子収率の関係

キサントンのメチレンブルーに対する酸化作用を評価するために、光反応量子収率を算出しました。なお、ここで記載した光反応量子収率とは、吸収した光子数に対する反応した生成物の分子数の割合のことを指します。今回は、キサントンが吸収する365 nmの吸収光子数に対するメチレンブルーの分解した分子数を用いて光反応量子収率を算出しました。Lightwayでは、光照射開始後の各時間における吸収光子数を測定できます。また、メチレンブルーの分解した分子数は、未照射状態と光照射開始5分後のメチレンブルーの分子数の差から算出しました。各時間におけるメチレンブルーの分子数は、660 nmの吸光度をメチレンブルーのモル吸光係数で除算することで算出できます。各条件における量子収率の結果を表2に示します。

表2　光反応量子収率の算出結果

| | 照射光量：多 | 照射光量：少 |
|---|---|---|
| メタノール溶媒 | 0.044% | 0.91% |
| エタノール溶媒 | 0.056% | 0.53% |

溶媒によらず、照射光量が少ない場合のほうが、光反応量子収率が大きくなりました。これは、照射光量が多い場合に生成された光分解生成物が、キサントンの光吸収を妨害しているためであると考えられます。

照射光量の少ない場合のメタノール溶媒とエタノール溶媒を比較すると、メタノール溶媒の方が高い量子収率であることがわかりました。メタノール溶媒では、ジメチルアミド基の変化に伴うピークシフトも見られたことから、エタノール溶媒とは異なる反応経路でメチレンブルーの分解が起こっている可能性が考えられます。

## ■まとめ

今回、フォトレドックス触媒であるキサントンの酸化作用の評価を行いました。Lightwayでは、光照射後の各時間における吸収フォトン数と吸収スペクトルを測定できるため、装置1台でメチレンブルー退色によるフォトレドックス触媒の酸化作用の評価が行えます。また、NDフィルターを用いることで、照射光量による光反応量子収率の違いを確認できました。さらに、吸収スペクトルの経時変化測定と量子収率の算出によって、溶媒によって反応経路が異なる可能性が示唆されました。

＜参考文献＞

1) 桑畑 周司、毛塚 智子、酸化チタン光触媒によるアズール色素水溶液の脱色、東海大学紀要工学部、Vol.54,No2,pp.9-14（2014）

＜関連アプリケーション＞

1. 光触媒反応における 反応量子収率決定と中間体の直接観測～光反応評価装置Lightway™の活用～　Application News No.A621
2. 高効率な人工光合成実現に向けたイリジウム錯体を用いた光水素生成系の評価　Application News No.01-00548

Lightwayは、株式会社島津製作所またはその関係会社の日本およびその他の国における商標です。

株式会社 島津製作所　分析計測事業部
https://www.an.shimadzu.co.jp/

01-00801-JP　初版発行：2024年 11月
島津コールセンター　0120-131691

本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。
本文中に記載されている会社名、製品名、サービスマークおよびロゴは、各社の商標および登録商標です。
本文中では「TM」、「®」を明記していない場合があります。

© Shimadzu Corporation, 2024

アンケート

## 関連製品 一部の製品は新しいモデルにアップデートされている場合があります。

Lightway
光反応評価装置 PQY-01

## 関連分野

化学

触媒

価格お問い合わせ

製品お問い合わせ

技術お問い合わせ

その他お問い合わせ